

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-257678

(43)Date of publication of application : 18.10.1990

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
C30B 29/40
H01L 21/205

(21)Application number : 01-076652

(71)Applicant : UNIV NAGOYA

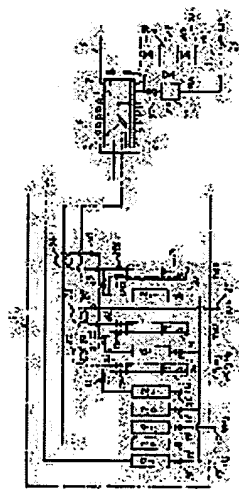
(22)Date of filing : 30.03.1989

(72)Inventor : AKASAKI ISAMU
AMANO HIROSHI
KITO MASAHIRO**(54) MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pure blue light-emitting diode by forming an N-type gallium nitride compound semiconductor layer composed of a $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ single crystal onto a substrate for crystal growth and then an I-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer doped with magnesium as an insulating layer and a light-emitting layer.

CONSTITUTION: A reaction tube 1 is evacuated previously, the insulator substrate 3 of sapphire, etc., is installed into the tube 1 as the hydrogen atmosphere of atmospheric pressure, an organic gallium compound, an organic group III element compound and ammonia are introduced under a gaseous state from one end of the reaction tube 1, and an N-type gallium nitride compound semiconductor layer consisting of the single crystal layer of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($1 > x \geq 0$) is formed onto the substrate 3. An organic magnesium compound is introduced into the reaction tube 1 under the gaseous state as a raw material gas, and an I-type gallium nitride compound semiconductor layer to which magnesium is added is shaped as an insulating layer and a light-emitting layer. Accordingly, a pure blue light-emitting diode is obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-9257

(24)(44)公告日 平成6年(1994)2月2日

(51)Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 33/00

C 8934-4M

C30B 29/40

7821-4G

H01L 21/205

請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平1-76652

(22)出願日 平成1年(1989)3月30日

(65)公開番号 特開平2-257678

(43)公開日 平成2年(1990)10月18日

(71)出願人 999999999

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

(72)発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市天白区天白町平針馬石2845

-256 16-A-112

(72)発明者 天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町2丁目21番地

虹ヶ丘東団地25号楼505号室

(72)発明者 鬼頭 雅弘

愛知県名古屋市中川区丹後町1丁目45 地

(74)代理人 弁理士 杉村 曉秀 (外1名)

審査官 恩田 春香

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素雰囲気で大気圧に保たれた反応管内にサファイヤ等の絶縁体基板を設け、反応管の一方より有機ガリウム化合物、有機III族元素化合物及びアンモニアをガス状で導入し、基板上にて気相成長法により $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$) の単結晶層からなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成後、原料ガスに有機マグネシウム化合物をガス状で反応管内に導入し、絶縁層及び発光層としてマグネシウム(Mg)を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$) 層を作製することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項2】 前記マグネシウム(Mg)添加窒化ガリウム系化合物半導体 $Ga_{1-x}Al_xN$ (但し $1 > x \geq 0$) 層に於て、添加するマグネシウム(Mg)のIII族元素に

対する濃度が $10^{18}cm^{-3}$ から $2 \times 10^{20}cm^{-3}$ の範囲内である請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

【請求項3】 作製した発光素子に於て、最も大きい光強度を示す発光波長が430nmから480nmの範囲内であることを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法。

R007458

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、マグネシウムを添加した窒化ガリウム系化合物半導体層を有する純青色発光素子の作製方法に関するものである。

(従来技術)

従来、有機金属化合物気相成長法(以下、MOVPE法と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体(Ga

$1-x \text{ Al } 1-N$ (但し $1 > x \geq 0$) をサファイア基板上に気相成長させた構造の青色発光素子が研究されている。これらの材料により青色発光素子を作製する場合には、従来絶縁層を形成するため、及び青色発光中心の形成を狙いとして亜鉛が添加される。亜鉛添加窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) に於ける発光素子の発光ピーク波長は425 nm付近の紫色、及び490 nm付近の青緑色領域であった。

(発明が解決しようとする課題)

窒化ガリウム系化合物半導体を用いて青色発光素子を作製する場合、添加する不純物に必要となる役割は二つある。一つには絶縁層の形成が可能であること、もう一つは添加した不純物自体或はそれが関係して青色発光中心を形成することである。窒化ガリウム系化合物半導体に於て一般的に用いられる亜鉛の場合、絶縁層の形成は可能であるが、それが関係して形成される発光中心に問題があった。即ち、形成される発光中心は前述のごとく紫色及び青緑色領域に発光ピークがあった。明所視で目視により青色と観測される光の波長は450 nmから480 nmの範囲内であり、亜鉛添加窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 但し $1 > x \geq 0$) による発光素子では色純度の問題があった。

そこで純青色発光中心が形成され、かつ絶縁層の形成が可能なる不純物を各種探索した結果、Mgがその二つの役割を果たすことを見いだした。

(課題を解決するための手段)

本発明は水素雰囲気で大気圧に保たれた反応管内にサファイア等の絶縁体基板を設け、反応管の一方より有機ガリウム化合物、有機III族元素化合物及びアンモニアをガス状で導入し、基板上にて気相成長法により $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) の単結晶層からなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成後、原料ガスに有機マグネシウム化合物をガス状で反応管内に導入し、絶縁層及び発光層としてマグネシウム (Mg) を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) 層を作製することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の作製方法にある。

(作 用)

本発明の好ましい実施例では前記マグネシウム (Mg) 添加窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) 層に於て、添加するマグネシウム (Mg) のIII族元素に対する濃度は絶縁層形成のため 10^{18} cm^{-3} 以上であることが好ましい。また必要以上に高濃度に添加された場合、他の発光中心が形成され、純青色発光の効率が低下するため $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以内であることが好ましい。

また作製した発光素子に於て、最も大きい光強度を示す発光波長が430 nmから480 nmの範囲であることが特徴である。

(実施例)

以下、添付図面を参照して本発明による純青色発光素子の作製法の実施例を説明する。しかし、図示し且つ以下に説明する実施例は、本発明の方法を例示するものに過ぎず、本発明を限定するものではない。

第1図は純青色発光素子を作製するために使用する窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル結晶成長装置の概略図である。第1図において、1は反応管、2は基板加熱用サセプタ、3はその上に載置した基板を示し、4は原料ガス供給管、5は反応管に接続した試料予備室、6はターボ真空ポンプ、7、8はロータリー真空ポンプを示す。9は原料ガスと水素との供給装置であって、10は水素供給口、11はアンモニアガス (NH_3) 供給口、12A、12B、12C、12D、12E、12F、12Gは水素流量計、13はビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) 又はビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム (MCP_2Mg) の貯留槽、14はトリメチルアルミニウム (TMA) の貯留槽、15はトリメチルガリウム (TMG) の貯留槽、16~31は流量制御弁、32~34は切換混合弁を示す。

サファイア等の絶縁体基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を気相でエピタキシャル成長させて単結晶を形成するには、上記の反応管1は予め真空中に吸引し、水分、酸素その他の不純物を除き大気圧の水素雰囲気として、反応管1をヒーター35により加熱して結晶成長温度に保つようにし、反応管1内に設けた基板加熱用サセプタ2上に例えばサファイア等の結晶成長用絶縁体基板3を設置し、高周波誘導加熱等により外部より反応管1を加熱し、結晶成長温度に基板加熱用サセプタ2を保持しつつ、結晶成長効率及び不純物添加効率をあげるために設置された原料導入管4により原料ガスを導入し、導入ガスを基板上で気相でエピタキシャル成長法で必要な結晶成長層厚さになるまで結晶成長を行う。発光ダイオードを作製するにはサファイア等の基板3の上に故意に不純物を添加していないn型の該窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) の単結晶を形成の後、Mg成分をビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) 又はビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム (MCP_2Mg) 等の有機マグネシウム化合物をガス態で原料ガスに混合し、Mg成分を添加した窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) 層を作製する。固体中のMg添加量の制御は、MgとGaの流量比を切換混合弁32~34により行い、第2図に示すようにMg原料ガス供給量に加减により制御する。

第3図にMgを適量添加した場合 (a: $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)、及び適量以上添加した場合 (b: $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) の窒化ガリウムのフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。Mgを適量添加した場合には純青色発光が明瞭に観測されるが、ある濃度を越えると純青色発光強度は小さくなり、長波長緑色等が主となる。

Mg 添加量に関する詳細な実験の結果、発光色の変化するMg 添加量が $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度であることを見いだした。またこれらの試料を用いて発光ダイオードを作製し、フォトルミネッセンスと同様、エレクトロルミネッセンスに於いても同様の結果を示すことが確かめられた。

この結果は、窒化ガリウムの例を示したがAlを含む窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) に於いても同様の結果を示すことが確かめられた。

以上の結果より、添加するMgの量は $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。また添加するMg量が 10^{18}cm^{-3} より少なくなると発光ダイオードに於ける絶縁層の形成が困難となるため、それ以上添加する必要がある。

窒化ガリウム系化合物半導体の気相エピタキシャル成長に際して、Ga成分に対するMg成分の混合割合は0.1~10at%であり、Gaの原料ガスとして使用するトリメチルガリウム (TMG) の蒸気圧は $30 \text{mmHg} / -15^\circ\text{C}$ である。

(発明の効果)

以上の説明のように、本発明による発光素子の作製方法によれば結晶成長用基板上にn型窒化ガリウム系化合物半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (但し $1 > x \geq 0$) 単結晶からなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成後、絶縁層及び発光層としてマグネシウム (Mg) を添加した窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 但し $1 > x \geq 0$) 層を形成することにより、純青色発光ダイオードを作製することが可能である。従来知られている青色発光ダイオードとよばれているものは発光波長が紫色または青緑色領域にかたよっているもの、或はより長波長の発光が無視できず色純度に問題のあるものが殆どであった。第3図 (a) のように450nm付近に発光ピーク波長を持ち、かつより長波長の発光が殆ど観測されない発光スペクトルを示すダイオードは現在まで報告された例

はなかった。

本発明による発光素子の作製方法を用いれば、特別な色フィルターを使用することなく純青色発光ダイオードの作製が可能となるため、フィルターによる損失がなく従来のものと比較して効率の高い青色発光ダイオードの実現が可能である。本発明により現在まで実用化の遅れている青色発光ダイオードの実用化が可能となる工業上大なる利益がある。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明を実現するための結晶成長装置の概略構成図、

第2図はMg原料ガス供給量と窒化ガリウムに添加されたMg量の関係を示す特性図、

第3図は本発明の発光素子において、発光波長と発光強度フォトルミネッセンスPLとの特性図で、

(a) 曲線はMgを $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加した試料の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図、(b) 曲線はMgを $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 添加した試料の室温でのフォトルミネッセンススペクトル特性図である。

1…結晶成長用反応管

2…基板加熱用サセプタ

3…基板

4…原料導入管

5…試料予備室

6…ターボ真空ポンプ

7, 8…ロータリー真空ポンプ

9…原料ガスと水素との供給装置

10…水素供給口

11…アンモニアガス (NH_3) 供給口

12A~12G…水素流量計

13… $\text{C}_2\text{P}_2\text{Mg}$ 又は MCP_2Mg 等の有機Mg化合物の貯留槽

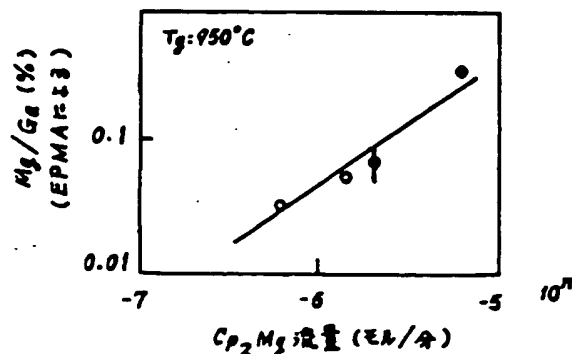
14…トリメチルアルミニウム (TMA) の貯留槽

15…トリメチルガリウム (TMG) の貯留槽

16~31…流量制御弁 32~34…切換混合弁

35~36…排出口 37~40…流量制御弁

【第2図】



【第3図】

